

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



7

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C08F 287/00, 297/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/67308
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	29. Dezember 1999 (29.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04343		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juni 1999 (23.06.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 28 104.8 24. Juni 1998 (24.06.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DESBOIS, Philippe [FR/DE]; Immengartenstrasse 31a, D-67487 Maikammer (DE). SCHADE, Christian [DE/DE]; Lisztstrasse 42, D-67061 Ludwigshafen (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: HIGHLY RIGID, HIGH-TENACITY IMPACT-RESISTANT POLYSTYRENE			
(54) Bezeichnung: SCHLAGZÄHES POLYSTYROL MIT HOHER STEIFIGKEIT UND ZÄHIGKEIT			
(57) Abstract			
<p>An anionically polymerized impact-resistant polystyrene, whereby a sample body (1) produced according to ISO 3167 has a yield stress of at least 24 MPa, measured at 23 °C according to DIN 53455, and a hole-notch impact resistance of at least 11kJ/m<sup>2</sup>, measured at 23 °C according to DIN 53753. The invention also relates to a method for the production thereof.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Ein anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol, wobei ein nach ISO 3167 hergestellter Probenkörper eine Streckspannung von mindestens 24 MPa, gemessen bei 23 °C nach DIN 53455 und eine Lochkerbschlagzähigkeit von mindestens 11 kJ/m<sup>2</sup>, gemessen bei 23 °C nach DIN 53753, aufweist, sowie ein Verfahren zur Herstellung.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

# Schlagzähes Polystyrol mit hoher Steifigkeit und Zähigkeit

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol mit einer hohen Steifigkeit und Zähigkeit sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

10 Zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol sind verschiedene kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren in Lösung oder Suspension bekannt, wie in Ullmanns Enzyklopädie, Vol A21, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1992, Seiten 615-625 beschrieben. Bei diesen Verfahren wurde ein Kautschuk, üblicherweise Poly-

15 butadien in monomerem Styrol gelöst und das Styrol durch thermische oder peroxidische Initiation radikalisch polymerisiert. Neben der Homopolymerisation von Styrol findet auch eine Pfropfpolymerisation von Styrol auf Polybutadien statt. Durch die Bildung von Polystyrol und die gleichzeitige Abnahme des monomeren Styrol findet eine "Phaseninversion" statt. Morphologie, Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung der dispersen Kautschukteilchen bestimmen die Eigenschaften des schlagzähem Polystyrols. Sie hängen von verschiedenen Verfahrensparametern, wie Viskosität der Kautschuklösung und Scherkräfte beim Rühren

20 ab.

Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren sind beispielsweise aus DE-A-42 35 978,

30 WO 96/18666 oder US 4 153 647 bekannt. Die erhaltenen schlagzäh modifizierten Produkte weisen geringere Restmonomeren- und Oligomergehalte gegenüber den durch radikalische Polymerisation erhaltenen Produkten auf. Die Zähigkeit von anionisch polymerisierten Produkten ist in der Regel jedoch zu niedrig.

35

In der WO 98/07766 wird die kontinuierliche Herstellung von schlagzäh modifizierten Formmassen unter Verwendung von Styrol-Butadien-Kautschuken beschrieben. Die Kautschuke wurden unter Verwendung von retardierend wirkenden Zusätzen, wie Erdalkali-

40 metall-, Zink und Aluminiumalkylen in Styrol als Lösungsmittel anionisch polymerisiert. Sie enthalten jedoch in den Butadienblöcken stets geringe Mengen einpolymerisiertes Styrol.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsmechanismen zwischen der

45 radikalischen und der anionischen Polymerisation von Styrol sind die von der radikalischen Herstellung von schlagzähem Polystyrol bekannten Verfahrensparameter nicht direkt auf die anionische

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Kautschuken übertragbar. So kann beispielsweise nicht ausschließlich Homopolybutadien eingesetzt werden, da bei der anionischen Polymerisation von Styrol keine Pfropfreaktionen auftreten.

5

Aufgabe der Erfindung war es, ein anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol mit hoher Steifigkeit und Zähigkeit bereitzustellen. Das schlagzähe Polystyrol sollte restmonomeren- und oligomerenarm sein und einen geringen Gehalt an Ethylbenzol

10 aufweisen. Des weiteren sollte ein anionisch polymerisiertes schlagzähes Polystyrol mit Zellteilchenmorphologie sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung gefunden werden.

Demgemäß wurde ein anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol gefunden, wobei ein nach ISO 3167 hergestellter Probenkörper eine Streckspannung von mindestens 24 MPa, gemessen bei 23°C nach DIN 53455 und eine Lochkerbschlagzähigkeit von mindestens 11 KJ/m<sup>2</sup>, gemessen bei 23°C nach DIN 53753, aufweist.

20 Bevorzugt weisen die im Spritzgußverfahren nach ISO 3167 hergestellter Probenkörper eine Streckspannung von mindestens 27, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 50 MPa, gemessen bei 23°C nach DIN 53455 und eine Lochkerbschlagzähigkeit von mindestens 13, besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 30 KJ/m<sup>2</sup>,  
25 gemessen bei 23°C nach DIN 53753, auf. In der Regel liegen die Werte für die Streckspannung bei gepreßten Probekörpern (z.B. DIN 16770, Teil 1) um 20 bis 30 %, die der Lochkerbschlagzähigkeit um 30 bis 40 % unter den an spritzgegossenen Probekörpern gemessenen Werten.

30

Das aus Streckspannung und Lochkerbschlagzähigkeit gebildete Verhältnis weist im allgemeinen einen Zahlenwert von mindestens 1,5, bevorzugt von mindestens 2 auf.

35 Bevorzugt enthält die disperse Weichphase des erfindungsgemäßen, schlagzähen Polystyrol ein Styrol-Butadien-Blockcopolymer und weist eine Zellteilchenmorphologie auf.

Das erfindungsgemäße, schlagzähe Polystyrol kann durch anionische  
40 Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines Kautschuks erhalten werden, wobei man als Kautschuk ein Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymer mit einem Styrolgehalt von 5 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 50 Gew.-% oder ein Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymer oder einer Mischung eines Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymeren  
45 mit einem Homopolybutadien, wobei das Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymer bzw. die Mischung einen Styrolgehalt im Bereich von 25 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, aufweist, verwendet.

- Besonders bevorzugt verwendet man als Kautschuk ein unsymmetrisches Styrol-Butadien-Styrol Dreiblockcopolymer  $S_1-B-S_2$ , wobei  $S_1$  einen Styrolblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 5000 bis 100000 g/mol, bevorzugt 10000 bis 40000 g/mol, B einen Butadienblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 12000 bis 500000 g/mol, bevorzugt 70000 bis 250000 g/mol und  $S_2$  einen Styrolblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 30000 bis 300000 g/mol, bevorzugt 50000 bis 200000 g/mol bedeuten.
- 10 Der Restbutadiengehalt der verwendeten Styrol-Butadien-Blockcopolymeren und des Homopolybutadiens sollte unter 200 ppm, bevorzugt unter 50 ppm, insbesondere unter 5 ppm liegen.
- 15 Der Kautschukgehalt, bezogen auf das schlagzähe Polystyrol beträgt zweckmäßigerweise 5 bis 25 Gew.-%.
- Der Umsatz, bezogen auf Styrol der Hartmatrix beträgt in der Regel über 90 %, bevorzugt über 99 %. Das Verfahren kann
- 20 prinzipiell auch zu einem vollständigen Umsatz führen.
- Anstelle von Styrol können auch andere vinylaromatischen Monomeren für die Polymerisation der Hartmatrix oder der Styrolblöcke in den Blockcopolymeren verwendet werden. Beispielsweise eignen
- 25 sich auch Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol, 1,2-Diphenylethylen oder 1,1-Diphenylethylen oder Mischungen. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.
- 30 Anstelle von Butadien können die Kautschuke auch andere Diene, beispielsweise 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethyl-butadien, Isopren oder Mischungen davon, enthalten.
- Üblicherweise werden als anionische Polymerisationsinitiatoren
- 35 mono-, bi- oder multifunktionellen Alkalimetallalkyle, -aryle oder -aralkyle eingesetzt. Zweckmäßigerweise werden lithiumorganische Verbindungen eingesetzt wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-, Diphenylhexyl-, Hexamethylendi-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryl-
- 40 lithium oder die multifunktionellen 1,4-Dilithiobutan, 1,4-dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Die benötigte Menge an Alkalimetallorganyl richtet sich nach dem gewünschten Molekulargewicht, der Art und Menge der weiteren eingesetzten Metallorganyle sowie der Polymerisationstemperatur. In der Regel liegt
- 45 sie im Bereich von 0,002 bis 5 Molprozent bezogen auf Gesamtmonomerenmenge.

- Die Polymerisation kann in Abwesenheit oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Die Polymerisation erfolgt zweckmäßigerweise in einem aliphatischen, isocyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch, wie
- 5 Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cumol, Hexan, Heptan, Octan oder Cyclohexan. Bevorzugt werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt oberhalb 95°C verwendet. Besonders bevorzugt wird Toluol verwendet.
- 10 Zur Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit können polymerisationsgeschwindigkeitsvermindernde Zusätze, sogenannte Retarder wie in WO 98/07766 beschrieben, zugegeben werden. Als Retarder eignen sich beispielsweise Metallorganyle eines Elementes der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des
- 15 Periodensystems. Beispielsweise können die Organyle der Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Hg verwendet werden. Bevorzugt werden die Magnesium- und Aluminiumorganyle verwendet. Als Organyle werden die metallorganischen Verbindungen der genannten Elemente mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff
- 20  $\sigma$ -Bindung verstanden, insbesondere die Alkyl- oder Arylverbindungen. Daneben können die Metallorganyle noch Wasserstoff, Halogen oder über Heteroatome gebundene organische Reste, wie Alkoholate oder Phenolate, am Metall enthalten. Letztere sind beispielsweise durch ganze oder teilweise Hydrolyse, Alkoholyse
- 25 oder Aminolyse erhältlich. Es können auch Mischungen verschiedener Metallorganyle verwendet werden.

- Geeignete Magnesiumorganyle sind solche der Formel  $R_2Mg$ , wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl
- 30 oder  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl bedeuten. Bevorzugt werden Dialkylmagnesiumverbindungen, insbesondere die als Handelsprodukte verfügbaren Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- oder Octylverbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt wird das in Kohlenwasserstoffen lösliche (n-Butyl)(s-Butyl)magnesium eingesetzt.

- 35 Als Aluminiumorganyle können solche der Formel  $R_3Al$  verwendet werden, wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl bedeuten. Bevorzugte Aluminiumorganyle sind die Aluminiumtrialkyle wie Triethyl-
- 40 aluminium, Tri-iso-Butylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-isopropylaluminium, Tri-n-hexylaluminium. Besonders bevorzugt wird Triisobutylaluminium eingesetzt. Als Aluminiumorganyle können auch solche verwendet werden, die durch teilweise oder vollständige Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse oder Oxidation von
- 45 Alkyl- oder Arylaluminiumverbindungen entstehen. Beispiele sind Diethylaluminium-ethoxid, Diisobutylaluminium-ethoxid, Diisobutyl-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)aluminium

(CAS-Nr. 56252-56-3), Methylaluminumoxan, isobutyliertes Methylaluminumoxan, Isobutylaluminumoxan, Tetraisobutyldialuminumoxan oder Bis(diisobutyl)aluminiumoxid.

- 5 Besonders bevorzugt führt man die Polymerisation des Styrol in Gegenwart einer Trialkylaluminium- und/oder Dialkylmagnesiumverbindung durch.

- 10 In der Regel wirken die beschriebenen Retarder nicht als Polymerisationsinitiatoren. Es wurde jedoch gefunden, daß die Polymerisation der Hartmatrix ohne weiteren Zusatz eines anionischen Polymerisationsinitiators ausgeführt werden kann, wenn man direkt eine Kautschuklösung verwendet, die durch anionische Polymerisation mittels einem anionischen Polymerisationsinitiator
- 15 gestartet und anschließend durch Kettenabbruch bzw. Kopplung terminiert wurde. In diesem Falle können die sonst nur retardierend wirkenden Metallalkyle die Polymerisation der Hartmatrix initiieren. Dadurch ergibt sich eine einfachere Dosierung und Steuerung als bei Verwendung von einer Initiator/Retardermischung.

- 20 Ein Gehalt an Mg im Bereich von 0,1 bis 100 mmol/kg und/oder einen Gehalt an Al im Bereich von 0,01 bis 50 mmol/kg, jeweils bezogen auf das schlagzähe Polystyrol, führt in der Regel zu keinem nennenswerten Abfall der mechanischen Eigenschaften.

- 25 Zur Erhöhung der Reißdehnung kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Mineralöl, bezogen auf das schlagzähe Polystyrol, zugesetzt werden.

- 30 Die Polymerisation der Styrolhartmatrix kann absatzweise oder kontinuierlich in Rührkesseln, Kreislaufreaktoren, Rohrreaktoren, Turmreaktoren oder Ringscheibenreaktoren polymerisiert werden, wie in WO 97/07766 beschrieben.

- 35 Der Gehalt an Styrolmonomeren im schlagzähen Polystyrol beträgt in der Regel maximal 50 ppm, vorzugsweise maximal 10 ppm und der Gehalt an Styroldimeren- und Styroltrimeren maximal 500 ppm, vorzugsweise maximal 200 ppm, besonders bevorzugt weniger als 100 ppm. Der Gehalt an Ethylbenzol liegt bevorzugt unter 5 ppm.

- 40 Es kann zweckmäßig sein, durch entsprechende Temperaturführung in einem Entgaser oder Entgasungsextruder und/oder durch Zusatz von Peroxiden, insbesondere solche mit hoher Zerfallstemperatur wie beispielsweise Dicumylperoxid, eine Vernetzung der Kautschuk-
- 45 partikel zu erreichen.

Den erfindungsgemäßen Polymeren können weitere übliche Hilfsmittel wie Stabilisatoren, Gleitmittel, Flammenschutzmittel, Antielektrostatika etc. zugesetzt werden.

- 5 Das erfindungsgemäße, schlagzähe Polystyrol eignet sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

#### Beispiele

#### 10 Meßmethoden:

Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in Tetrahydrofuran und Auswertung der erhalten Chromatogramme unter Verwendung einer

15 Polystyrol- bzw. Polybutadieneichung ermittelt.

Der Styrolgehalt und der 1,2-Vinylgehalt des Butadienanteils im Kautschuk wurde durch Auswertung der  $^1\text{H}$ -kernresonanzspektroskopischen Daten bestimmt.

#### 20

Für die mechanischen und physikalischen Messungen der schlagzähen Polystyrole wurden gepreßte (DIN 16770 - Teil 1) bzw. gespritzte (ISO 3167) Probenkörper hergestellt. Die Streckspannung und Reißdehnung wurden bei 23°C nach DIN 53455 bestimmt. Die Lochkerb-

- 25 schlagzähigkeit wurde nach DIN 53753 bei 23°C an gepressten Probekörpern mit den Abmessungen 50 mm \* 6 mm \* 4 mm (Lochdurchmesser: 3 mm) oder gespritzten Probekörpern mit den Abmessungen 80 mm \* 10 mm \* 4 mm durchgeführt. Falls nicht anders vermerkt, wurden die Messungen an gepreßten Probenkörpern durchgeführt.

#### 30

Synthese von Kautschuklösungen

Beispiel K1 (Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymer)

- 35 In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 14 kg trockenes Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 1610 g Butadien versetzt. Die Mischung wurde auf 40°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 19,4 g einer 1,5 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Innentemperatur stieg nach dem Einsetzen der
- 40 Polymerisation auf max. 72°C. Nach 17 min wurden weitere 2168 g Butadien innerhalb von 15 min bei einer Innentemperatur von 66 bis 77 °C zugegeben und die Mischung weitere 30 min bei 65°C gerührt. Anschließend wurden 2222 g Styrol zugegeben. Die Temperatur stieg zwischenzeitlich bis auf 71°C. Nach 60 min wurde
- 45 mit 1,6 g Isopropanol abgebrochen. Die Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von 20 kg Styrol wurde



eine Kautschuklösung mit einem Feststoffgehalt von 17.5 Gew.-% erhalten.

Das erhaltene Butadien-Styrol-Blockcopolymer besaß ein mittleres Molekulargewicht von  $M_w = 308000$  g/mol und eine Verteilungsbreite  $M_w/M_n = 1.09$  (bestimmt durch Gel-Permeations-Chromatographie, GPC, Polystyrol-Eichung). Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Der Styrolgehalt betrug 37 %; der Butadienanteil des Kautschuks lag zu 9 % in der 1,2-Vinylform vor (bestimmt mittels  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektroskopie). Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 42 mPas.

Beispiel K2 (Mischung aus Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymer/Homopolybutadien)

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 14 kg trockenes Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 1612 g Butadien versetzt. Die Mischung wurde auf 32°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 17,4 g einer 1,33 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 20 min auf 62°C erwärmt. Weitere 2813 g Butadien wurden innerhalb von 25 min bei einer Innentemperatur von 62 bis 79 °C zugegeben. Die Mischung wurde weitere 30 min bei 65°C gerührt. Anschließend wurden mit 52 ml einer 2 gew.-%igen Lösung von Essigsäureethylester die entstandenen Butadienblöcke teilweise gekoppelt und danach 1575 g Styrol zugegeben. Die Temperatur stieg zwischenzeitlich bis auf 69°C. Nach 60 min wurde mit 1,4 ml Isopropanol abgebrochen. Die Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von 20 kg Styrol wurde eine Kautschuklösung mit einem Feststoffgehalt von 17,5 Gew.-% erhalten. Die erhaltenen Polymermischung besaß eine bimodale Verteilung mit einem Haupt-Molmassenpeak  $M_p = 329000$  g/mol und einem weiteren Peak bei  $M_p = 166000$  g/mol (GPC, Polybutadien-Eichung). Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Der Styrolgehalt des isolierten Kautschuks betrug 26 %; der Butadienanteil des Kautschuks lag zu 12 % in der 1,2-Vinylform vor ( $^1\text{H}$ -NMR). Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 97 mPas.

In analoger Weise wurden die Beispiele K3 bis K5 unter Verwendung von Phenylacetylen, Essigsäureethylester bzw. Adipinsäurediethylester als Kopplungsmittel durchgeführt. Die Parameter und Ergebnisse der Kautschuklösungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1

	Beispiel	K2	K3	K4	K5
5	Kopplungsmittel bzw. Additiv	Essigsäure- ethylester	Phenyl- acetylen	Essigsäure- ethylester	Adipinsäure- diethylester
	Menge a)	0,9 g	1,0 g	0,9 g	0,5 g
10	Styrolanteil im Kautschuk	25 %	30 %	15 %	20 %
	Feststoffgehalt am Ende der Reaktion	30 %	37 %	35 %	30 %
15	Feststoffgehalt nach Verdünnung mit Styrol	17,5 %	17,5 %	17,5 %	12 %
20	Lösungsviskosi- tät (5,43 % in Toluol)	97 mPas	55 mPas	101 mPas	174 mPas

a) zudosiert als 2 gew.-%ige Lösung in Toluol

**25 Beispiel K6 (Mischung aus Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymer/  
Homopolybutadien)**

- In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 20 kg trockenes Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 1000 g Butadien versetzt. Die
- 30 Mischung wurde auf 40°C erwärmt und mit 20,8 ml einer 0,24 molaren Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde auf 64°C erwärmt. Nach 100 min wurden 0,76 ml Isopropanol zum Reaktionsansatz gegeben.
- 35 Weitere 2222 g Butadien und 1778g Styrol sowie 46,3 ml einer 0,24 molaren Lösung von s-Butyllithium wurden bei einer Innentemperatur von 68°C zugegeben. Die Mischung wurde weitere 128 min bei 60-65°C gerührt. Danach wurden 1,7 ml Isopropanol zum Reaktionsansatz gegeben. Die Lösung hatte zu diesem Zeitpunkt einen
- 40 Feststoffgehalt von 20 Gew.-% und wurde durch Zugabe von 8,3 kg Styrol auf einen Feststoffgehalt von 15 Gew.-% verdünnt. Die GPC-Analyse der erhaltenen Kautschukmischung zeigte eine bimodale Verteilung mit einem Haupt-Molmassenpeak  $M_p = 370000$  g/mol und einem weiteren Peak bei  $M_p = 210000$  g/mol. Die jeweiligen Block-
- 45 längen sind 210000 und 210000/160000 g/mol. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach  $^1\text{H-NMR}$  lag der Butadienanteil des Kautschuks zu 12 % in der 1,2-Vinylform vor. Die Lösungs-

viskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 88 mPas.

5 Beispiel K7 (Mischung aus Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymer/  
Homopolybutadien)

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 20 kg trockenes Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 1300 g Butadien versetzt. Die Mischung wurde auf 40°C aufgewärmt und bei dieser Temperatur mit  
10 20,8 ml einer 0,24 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde auf 66°C erwärmt. Nach 100 min wurden 0,76 ml Isopropanol zum Reaktionsansatz gegeben.

Weitere 2010g Butadien und 1333g Styrol sowie 46,3 ml einer  
15 0,24 molaren Lösung von sec.-Butyllithium wurden bei einer Innentemperatur von 64 °C zugegeben. Die Mischung wurde weitere 128 min bei 60-63°C gerührt. Danach wurden 1,7 ml Isopropanol zum Reaktionsansatz gegeben. Die Lösung besitzt zu diesem Zeitpunkt einen Feststoffgehalt von 20 Gew.-%. Durch Zugabe von 8,3 kg  
20 Styrol wurde eine Kautschuklösung mit einem Feststoffgehalt von 15 Gew.-% erhalten. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte eine bimodale Verteilung mit einem Haupt-Molmassenpeak  $M_p = 310000$  g/mol und einem weiteren Peak bei  $M_p = 260000$  g/mol. Die jeweiligen Blocklängen sind 260000 und 190000/120000 g/mol. Der  
25 Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach  $^1\text{H-NMR}$  lag der Butadienanteil des Kautschuks zu 11 % in der 1,2-Vinylform vor. Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 81 mPas.

30 Beispiel K8 (S-B-S-Dreiblockcopolymer)

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 228 g Styrol und 14,2 ml einer 1,33 molaren Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan ver-  
35 setzt. Die Lösung wurde innerhalb von 15 min auf 50°C aufgeheizt. Sodann wurden 3570 g Butadien innerhalb von 25 min zugegeben, wobei die Innentemperatur bis auf 74 °C stieg. Die Mischung wurde weitere 30 min bei 65°C gerührt. Anschließend wurden 2100 g Styrol zugegeben. Die Temperatur stieg zwischenzeitlich bis auf 70°C.  
40 Nach 60 min wurden 1,4 ml Isopropanol zum Reaktionsansatz gegeben. Die Lösung hatte zu diesem Zeitpunkt einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von Styrol zu dem Ansatz wurde ein Feststoffgehalt von 15 Gew.-% eingestellt. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte eine Verteilung mit einem  
45 Haupt-Molmassenpeak  $M_p = 296000$  g/mol und einer Schulter bei  $M_p = 225000$  g/mol im Vergleich zu einer Polybutadien-Eichung. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach  $^1\text{H-NMR}$  betrug

der Styrolgehalt des isolierten Kautschuks 39 %; der Butadienanteil des Kautschuks lag zu 11 % in der 1,2-Vinylform vor. Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 54 mPas.

5

Beispiel K9 (S-B-S-Dreiblockcopolymer mit Blocklängenverhältnis 10/150/70)

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes Toluol vorgelegt. Die Mischung wurde auf 40°C aufgewärmt und bei dieser Temperatur mit 119,9 ml einer 0,24 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde unter Rühren mit 287 g Styrol versetzt und innerhalb von 60 min auf 45°C aufgeheizt. Weitere 3230 g Butadien wurden innerhalb von 39 min bei einer Innentemperatur von 52,5°C zugegeben. Die Mischung wurde weitere 51 min bei 52,5°C gerührt. Anschließend wurden 2022 g Styrol zugegeben. Die Temperatur steigt zwischenzeitlich bis auf 56°C. Nach 93 min wurden 2,2 ml Isopropanol zum Reaktionsansatz gegeben. Die Lösung besitzt zu diesem Zeitpunkt einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von 30 kg Styrol wurde eine Kautschuklösung mit einem Feststoffgehalt von 11,5 Gew.-% erhalten. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte eine Verteilung mit einem Haupt-Molmassenpeak  $M_p = 230000$  g/mol. Die jeweiligen Blocklängen betrugen 10000/150000/70000 g/mol. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach  $^1\text{H-NMR}$  lag der Butadienanteil des Kautschuks zu 12 % in der 1,2-Vinylform vor. Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 39,3 mPas.

30 Beispiel K10 (S-B-S-Dreiblockcopolymer mit Blocklängenverhältnis 15/180/110)

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes Toluol vorgelegt. Die Mischung wurde auf 42°C aufgewärmt und bei dieser Temperatur mit 91 ml einer 0,24 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde unter Rühren mit 320 g Styrol versetzt und innerhalb von 68 min auf 42°C aufgeheizt. Weitere 3570 g Butadien wurden innerhalb von 80 min bei einer Innentemperatur von 44°C zugegeben. Die Mischung wurde weitere 8 min bei 65°C gerührt. Anschließend wurden 2008 g Styrol zugegeben. Die Temperatur steigt zwischenzeitlich bis auf 46°C. Nach 73 min wurden 1,7 ml Isopropanol zum Reaktionsansatz gegeben. Die Lösung besitzt zu diesem Zeitpunkt einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von 17,2 kg Styrol wurde eine Kautschuklösung mit einem Feststoffgehalt von 16 Gew.-% erhalten. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte eine Verteilung mit einem Haupt-Molmassenpeak  $M_p = 305000$  g/mol. Die jeweiligen

Blocklängen betrugen 15000/180000/110000 g/mol. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach  $^1\text{H}$ -NMR lag der Butadienanteil des Kautschuks zu 11 % in der 1,2-Vinylform vor. Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 57,0 mPas.

Beispiel K11 (S-B-S-Dreiblockcopolymer mit Blocklängenverhältnis 15/175/130)

- 10 In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes Toluol vorgelegt. Die Mischung wurde auf 40°C aufgewärmt und bei dieser Temperatur mit 86,9 ml einer 0,24 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde unter Rühren mit 300 g Styrol versetzt und innerhalb von 67 min auf
- 15 41°C erwärmt. Weitere 3570 g Butadien wurden innerhalb von 52 min bei einer Innentemperatur von 46°C zugegeben. Die Mischung wurde weitere 30 min bei 65°C gerührt. Anschließend wurden 2028 g Styrol zugegeben. Die Temperatur stieg zwischenzeitlich bis auf 46°C. Nach 117 min wurden 1,6 ml Isopropanol zum Reaktionsansatz ge-
- 20 geben. Die Lösung besitzt zu diesem Zeitpunkt einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von 17,2 kg Styrol wurde eine Kautschuklösung mit einem Feststoffgehalt von 16 Gew.-% erhalten. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte eine Verteilung mit einem Haupt-Molmassenpeak  $M_p = 320000$  g/mol. Die jeweiligen
- 25 S-B-S Blocklängen betrugen 15000/175000/130000 g/mol. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach  $^1\text{H}$ -NMR lag der Butadienanteil des Kautschuks zu 11 % in der 1,2-Vinylform vor. Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 82,2 mPas.

30

Beispiel K12 (S-B-S-Dreiblockcopolymer mit Blocklängenverhältnis 14/230/95)

- 35 In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes Toluol vorgelegt. Die Mischung wurde auf 40°C aufgewärmt und bei dieser Temperatur mit 75,4 ml einer 0,24 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde unter Rühren mit 260 g Styrol versetzt und innerhalb von 73 min auf 40°C erwärmt. Weitere 3570 g Butadien wurden innerhalb von 40 min
- 40 bei einer Innentemperatur von 44°C zugegeben. Die Mischung wurde weitere 45 min bei 44°C gerührt. Anschließend wurden 2068 g Styrol zugegeben. Die Temperatur stieg zwischenzeitlich bis auf 56°C. Nach 110 min wurden 1,4 ml Isopropanol zum Reaktionsansatz gegeben. Die Lösung besaß zu diesem Zeitpunkt einen Feststoff-
- 45 gehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von 17,2 kg Styrol wurde die Kautschuklösung auf einem Feststoffgehalt von 15,9 Gew.-% verdünnt. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte eine

- Verteilung mit einem Haupt-Molmassenpeak  $M_p = 339000$  g/mol. Die jeweiligen Blocklängen betrugen 14000/230000/95000 g/mol. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach  $^1\text{H-NMR}$  lag der Butadienanteil des Kautschuks zu 11 % in der 1,2-Vinylform vor.
- 5 Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 74,5 mPas.

Beispiel K13 (S-B-S-Dreiblockcopolymer mit Blocklängenverhältnis 15/120/70)

10

- In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes Toluol vorgelegt. Die Mischung wurde auf 40°C aufgewärmt und bei dieser Temperatur mit 119,9 ml einer 0,24 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde unter
- 15 Rühren mit 425 g Styrol versetzt und innerhalb von 60 min auf 45°C erwärmt. Weitere 3450 g Butadien wurden innerhalb von 39 min bei einer Innentemperatur von 52,5°C zugegeben. Die Mischung wurde weitere 51 min bei 52,5°C gerührt. Anschließend wurden 2022 g Styrol zugegeben. Die Temperatur steigt zwischenzeitlich bis auf
- 20 56°C. Nach 93 min wurden 2,2 ml Isopropanol zum Reaktionsansatz gegeben. Die Lösung besitzt zu diesem Zeitpunkt einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von 17,2 kg Styrol wurde eine Kautschuklösung mit einem Feststoffgehalt von 16,0 Gew.-% erhalten. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte eine
- 25 Verteilung mit einem Haupt-Molmassenpeak  $M_p = 205000$  g/mol. Die jeweiligen S-B-S-Blocklängen betrugen 15000/120000/70000 g/mol. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach  $^1\text{H-NMR}$  lag der Butadienanteil des Kautschuks zu 12 % in der 1,2-Vinylform vor. Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks
- 30 in Toluol betrug 28,7 mPas.

#### HIPS-Synthesen

Beispiel H1

35

- Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger, 3-l-Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck von 60 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung
- 40 temperiert.

- In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 394 g/h Styrol, 686 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel K1 und eine Lösung aus 17 g/h einer
- 45 0,16 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan/

Toluol (1:4 Gew.-Teile), dosiert und bei einer konstanten Masse-temperatur von 79°C gerührt.

- Der Austrag des Rührkessels wurde in zwei nacheinander geschaltete, jeweils gerührte und 4 Liter fassende Turmreaktoren weitergefördert. Der erste Turmreaktor wurde bei einer Innentemperatur von 92°C betrieben. Im zweiten Turmreaktor wurde über zwei gleich lange, nacheinander angeordnete Heizzonen die Temperatur so eingestellt, daß die Innentemperatur am Ende der ersten Zone 124°C, am Ende der zweiten Zone 158°C betrug. Am Austritt des Turmreaktors wurde die Polymerisationsmischung über einen Mischer mit 5 g/h Methanol versetzt, anschließend durch ein auf 260°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregulventil in einen auf 25 mbar gehaltenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.

- Nach wenigen Stunden stellte sich ein stabiler Gleichgewichtszustand in allen Anlagenteilen ein. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug 2,9 bar. Der Feststoffgehalt am Ausgang des Rührkessels betrug 26 Gew.-%, am Ausgang des ersten Turmreaktors 58 Gew.-%, am Ausgang des zweiten Turmreaktors 73 Gew.%, was einem 100%igen Monomerumsatz entspricht. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w = 164.500$  g/mol und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von 2,95. Die Verteilung war monomodal. An dem schlagzähen Polystyrol wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 83 ppm Toluol bestimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von 27 N/mm<sup>2</sup>, eine Reißdehnung von 25 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von 12 kJ/m<sup>2</sup>.
- Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach Destillation für eine erneute Kautschuksynthese von Beispiel K1 herangezogen.

#### Beispiel H2

- In den Rührkessel aus Beispiel H1 wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 511 g/h Styrol, 488 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel K2 und 17,4 g/h einer 0,16 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan/Toluol (1:4 Gew.-Teile), dosiert und bei einer konstanten Masse-temperatur von 86°C gerührt.

- Der Austrag des Rührkessels wurde in einen Doppelmantel-Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 29,7 mm und einer Länge von 2100 mm weitergefördert. Der Rohrreaktor war für einen Druck von bis zu 100 bar und für eine Temperatur von bis zu 350°C ausgelegt. Der Rohrreaktor wurde über ein im Gleichstrom geführtes

Wärmeträgermedium temperiert und die Temperatur der Polymerisationsmischung über drei gleichmäßig über die Reaktionsstrecke verteilte Thermofühler bestimmt. Die Temperatur des Wärmeträgermediums betrug am Rohrreaktoreintritt 105°C. Die höchste

5 Temperatur der Polymerisationslösung wurde am Ende des Rohrreaktors mit 184°C erreicht.

Nach Verlassen des Rohrreaktors wurde der Polymerisationsmischung eine 20 gew.-%ige Lösung von Methanol in Toluol mit 10 ml/h

10 mittels einer HPLC-Pumpe zudosiert und in einem nachgeschalteten Rohrstück mit einem statischen Mischer homogenisiert. Die Polymerschmelze wurde über ein Drosselventil in einen auf 20 mbar gehaltenen Entgasungstopf entspannt, mit einer Schneckenpumpe abgezogen, verstrangt und granuliert.

15 Nach kurzer Zeit stellte sich ein stabiler Gleichgewichtszustand in allen Anlagenteilen ein. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug 2,2 bar. Der Feststoffgehalt am Ausgang des Rührkessels betrug 41 Gew.-%, am Ausgang des Rohrreaktors 79 Gew.-%,

20 was einem 100%igen Monomerumsatz entspricht. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w = 169000$  g/mol und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von 2,62. Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 102 ppm Toluol bestimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von

25 29 N/mm<sup>2</sup>, eine Reißdehnung von 20 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von 11 kJ/m<sup>2</sup>.

Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach Destillation für eine erneute Kautschuksynthese in Beispiel K2

30 herangezogen.

### Beispiel H3

Als Reaktor wurde ein Doppelmantel-Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 29,7 mm und einer Länge von 4200 mm eingesetzt.

35 Der Rohrreaktor war für einen Druck von bis zu 100 bar und für eine Temperatur von bis zu 350°C ausgelegt. Der Rohrreaktor war in zwei Zonen gleicher Länge unterteilt, die jeweils über ein im Gleichstrom geführtes Wärmeträgermedium temperiert wurden. Die

40 Temperatur der Polymerisationsmischung und des Wärmeträgermediums wurde jeweils über drei gleichmäßig über die Reaktionsstrecke verteilte Thermofühler bestimmt.

In den Rohrreaktor wurden kontinuierlich 387 g/h Styrol, 588 g/h

45 der Kautschuklösung aus Beispiel K3 und 17,5 g/h einer Initiatorlösung dosiert. 100 g der Initiatorlösung bestanden aus 24 g einer 0,8 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in



- Heptan, 1 g einer 1,6 M Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan und 75 g Toluol. Die Temperatur des Wärmeträgermediums betrug an der Eintrittsstelle in den ersten Reaktorabschnitt 100°C. Die Temperatur der Polymerisationslösung betrug am Ende des ersten Rohrreaktorabschnitts 134°C. Die Temperatur des Wärmeträgermediums betrug am Eintritt in den zweiten Reaktorabschnitt 80°C. Die Temperatur der Polymerisationslösung betrug am Ende des zweiten Rohrreaktorabschnitts im Mittel 183°C.
- 10 Nach Verlassen des Rohrreaktors wurde der Polymerisationsmischung eine 20 gew.-%ige Lösung von Methanol in Toluol mit 10 ml/h mittels einer HPLC-Pumpe zudosiert und in einem nachgeschalteten Rohrstück mit einem statischen Mischer homogenisiert. Die Polymerschmelze wurde über ein Drosselventil in einen auf 17 mbar gehaltenen Entgasungstopf entspannt, mit einer Schneckenpumpe abgezogen, verstrangt und granuliert.

- Nach kurzer Zeit stellte sich ein stabiler Zustand in allen Anlagenteilen ein. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug 2,1 bar. Der Feststoffgehalt am Ende des ersten Abschnitts des Rohrreaktors betrug 31 Gew.-%, am Ausgang des Rohrreaktors 80 Gew.-%. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w = 185000$  g/mol und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von 2,12. Es wurde ein Gehalt von 12 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 87 ppm Toluol bestimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von 26 N/mm<sup>2</sup>, eine Reißdehnung von 23 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von 11 kJ/m<sup>2</sup>.

- Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach Destillation für eine erneute Kautschuksynthese nach Beispiel K3 herangezogen.

#### Vergleichsversuch V1

- 35 Zu einem unter Druck betriebenen und mit einem Ankerrührer ausgestatteten Rührkessel mit einem Volumen von 3 Liter wurden kontinuierlich unter Rühren bei 100 Umdrehungen/min 538 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel K4 und 682 g/h Styrol dosiert. Getrennt davon wurde eine Mischung aus 25 g/h einer 0,32 molaren Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan/Toluol (Gewichtsverhältnis 1:4), und 24 g/h einer 4 Gew.-%igen Triisobutylaluminium-Lösung in Toluol in den Reaktor dosiert. Zur Herstellung dieser Mischung wurden die Komponenten kontinuierlich in einem 12,5 ml fassenden Rohrstück vermischt und an den Kessel geleitet. Der Rührkessel wurde mit einem Thermostaten auf eine Innentemperatur von 109°C eingeregelt.

Die Lösung wurde in einen gerührten 4 Liter Turmreaktor weiter-  
gefördert, der bei einer Innentemperatur von 110°C betrieben  
wurde. Der Austrag des Reaktors wurde einem zweiten 4 Liter Turm-  
reaktor zugeführt, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen  
5 war. Die erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von 121°C, die  
zweite auf 158°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit  
20 g/h einer 10 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Toluol ver-  
setzt, über einen Mischer und anschließend ein auf 260°C beheiztes  
Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei  
10 25 mbar betriebenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit  
einer Schnecke ausgetragen und granuliert.

Nach wenigen Stunden stellte sich ein konstanter Fahrzustand  
ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels  
15 29 Gew.-% und nach dem ersten Turm 56 Gew.-%. Am Austrag der  
kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer Umsatz fest-  
gestellt. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug 2,3 bar.  
Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w =$   
162400 g/mol und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von 2,68; die  
20 Verteilung war monomodal. Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm  
Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 112 ppm Toluol bestimmt.  
Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von 17 N/mm<sup>2</sup>,  
eine Reißdehnung von 35 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von  
14 kJ/m<sup>2</sup>.

25 Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach  
Destillation für eine erneute Kautschuksynthese nach Beispiel K4  
herangezogen.

### 30 Vergleichsversuch V2

Zu einem unter Druck betriebenen und mit einem Ankerrührer  
ausgestatteten Rührkessel mit einem Volumen von 3 Liter wurden  
kontinuierlich unter Rühren bei 100 Umdrehungen/min 1252 g/h der  
35 Kautschuklösung aus Beispiel K5 und 603 g/h Styrol dosiert. Ge-  
trennt davon wurde eine Mischung aus 37 g/h einer 0,32 molaren  
Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan/Toluol (Gewichtsverhält-  
nis 1:4) und 18 g/h einer 8 Gew.-%igen Triisobutylaluminium-Lösung  
in Toluol in den Reaktor dosiert. Die Komponenten wurden hierzu  
40 kontinuierlich in einem 12,5 ml fassenden Rohrstück vermischt und  
an den Kessel geleitet. Der Rührkessel wurde mit einem Thermo-  
staten auf eine Innentemperatur von 112°C eingeregelt.

Die Lösung wurde in einen gerührten 4-Liter-Turmreaktor weiter-  
45 gefördert, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die  
erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von 125°C, die zweite  
auf 172°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 20 g/h

einer 10 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Toluol versetzt, über einen Mischer und anschließend ein auf 260°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei 25 mbar betriebenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer 5 Schnecke ausgetragen und granuliert.

Nach kurzer Zeit stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 36 Gew.-%. Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer 10 Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w = 171000$  g/mol und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von 2,83; die Verteilung war monomodal. Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 96 ppm Toluol bestimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von 20 N/mm<sup>2</sup>, 15 eine Reißdehnung von 36 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von 15 kJ/m<sup>2</sup>.

Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach Destillation erneut zu einer Kautschuksynthese nach Beispiel K5 20 herangezogen.

#### Beispiel H4

Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger 25 1,9-1-Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck von 25 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung temperiert. In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 545 g/h Styrol, 30 625 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel K6 und eine Lösung aus 15 g/h einer 0,8 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan, die im Gew.-Verhältnis 1:4 mit Toluol verdünnt worden war, dosiert und bei einer konstanten Massetemperatur von 96,6°C gerührt.

35 Die Lösung wurde in einen gerührten 4 Liter Turmreaktor weitergeführt, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von 125,7°C, die zweite auf 160,2°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 11 g/h 40 einer 50 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Wasser versetzt, über einen Mischer und anschließend ein auf 240°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei 10 mbar betriebenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.

45

Nach kurzer Zeit stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 35 Gew.-%. Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w = 171000$  g/mol und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von 3,34; die Verteilung war monomodal.

Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol und unter 5 ppm Ethylbenzol bestimmt. Das Material besaß eine Streckspannung von 24 N/mm<sup>2</sup>, eine Lochkerbschlagzähigkeit von 11,1 kJ/m<sup>2</sup>, eine Wärmeformbeständigkeit (Vicat B/50) von 91,6°C und einen Meltfließindex von 6,2 cm<sup>3</sup>/10 min bei 200°C.

#### Beispiel H5

Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger 1,9-l-Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck von 25 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung temperiert. In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 530 g/h Styrol, 662 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel K7 und eine Lösung aus 14 g/h einer 0,8 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan, die im Gew.-Verhältnis 1:4 mit Toluol verdünnt worden war, dosiert und bei einer konstanten Massetemperatur von 93,2°C gerührt.

Die Lösung wurde in einen gerührten 4 Liter Turmreaktor weitergeführt, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von 125,7°C, die zweite auf 160,2°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 11 g/h einer 50 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Wasser versetzt, über einen Mischer und anschließend ein auf 240°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei 10 mbar betriebenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.

Nach kurzer Zeit stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 35 Gew.-%. Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w = 166000$  g/mol und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von 3,30; die Verteilung war monomodal.

Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol und unter 5 ppm Ethylbenzol bestimmt. Das Material besaß eine Streckspannung von 25 N/mm<sup>2</sup>, eine Lochkerbschlagzähigkeit von 12 kJ/m<sup>2</sup>, eine

Wärmeformbeständigkeit (Vicat B/50) von 89°C und einen Melt-fließindex von 5,5 cm<sup>3</sup>/10 min bei 200°C.

Beispiel H6

5

Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger, 1,9-1-Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck von 60 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung

10 temperiert.

In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 280 g/h Styrol, 796 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel K8 und eine Lösung aus 19 g/h einer 0,16 molaren  
15 Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan/ Toluol (Gew.-Verhältnis 1:4) dosiert und bei einer konstanten Massetemperatur von 94°C gerührt.

Der Austrag des Rührkessels wurde in zwei nacheinander geschaltete, jeweils gerührte und 4 Liter fassende Turmreaktoren weitergefördert. Der erste Turmreaktor wurde bei einer Innentemperatur von 102°C betrieben. Im zweiten Turmreaktor wurde über zwei gleich lange, nacheinander angeordnete Heizzonen die Temperatur so eingestellt, daß die Innentemperatur am Ende der ersten Zone 122°C,  
25 am Ende der zweiten Zone 160°C betrug. Am Austritt des Turmreaktors wurde die Polymerisationsmischung über einen Mischer mit 5 g/h einer Mischung aus Methanol/Wasser 1:1 versetzt, anschließend durch ein auf 260°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen auf 25 mbar gehaltenen Vakuum-  
30 topf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.

Nach wenigen Stunden stellte sich ein stabiler Gleichgewichtszustand in allen Anlagenteilen ein. Der Druckabfall über die  
35 gesamte Anlage betrug 2,8 bar. Der Feststoffgehalt am Ausgang des Rührkessels betrug 37 Gew.-%, am Ausgang des ersten Turmreaktors 58 Gew.-%. Am Ausgang des zweiten Turmreaktors wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w = 152000$  g/mol und eine Uneinheitlichkeit  
40  $M_w/M_n$  von 2,62. Die Verteilung war monomodal. Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 52 ppm Toluol bestimmt. Das Material besaß eine Streckspannung von 28 N/mm<sup>2</sup>, eine Lochkerbschlagzähigkeit von 13 kJ/m<sup>2</sup>, eine Wärmeformbeständigkeit (Vicat B/50) von 94°C und eine Schmelze-Volumen-  
45 rate MVR 200/5 von 3,9 cm<sup>3</sup>/10 min. Eine elektronenmikroskopische

Aufnahme zeigte eine Zellenteilchenmorphologie. Der mittlere Teilchendurchmesser betrug 3,2  $\mu\text{m}$ .

#### Beispiel H7

5

Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger, 1,9-l Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck von 25 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung

- 10 temperiert. In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 71 g/h Styrol, 968 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel K9 und eine Lösung aus 15 g/h einer 0,8 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan, die im Gew.-Verhältnis 1:4 mit Toluol verdünnt worden war, dosiert
- 15 und bei einer konstanten Massetemperatur von 93,0°C gerührt.

Die Lösung wurde in einen gerührten 4 Liter Turmreaktor weitergeführt, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von 121°C, die zweite

- 20 auf 161°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 11 g/h einer 50 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Wasser versetzt, über einen Mischer und anschließend ein auf 240°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei 10 mbar betriebenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer
- 25 Schnecke ausgetragen und granuliert.

Nach kurzer Zeit stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 35 Gew.-%.

Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer

- 30 Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w = 187000 \text{ g/mol}$  und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von 2,83; die Verteilung war monomodal.

Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm

- 35 Ethylbenzol bestimmt. Das Material besaß eine Streckspannung von 25,4 N/mm<sup>2</sup>, eine Lochkerbschlagzähigkeit von 18,1 kJ/m<sup>2</sup>, eine Wärmeformbeständigkeit (Vicat B/50) von 92,4°C und einen Meltfließindex von 4,7 cm<sup>3</sup>/10 min bei 200°C.

#### 40 Beispiel H8

Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger 1,9-l-Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck von 25 bar ausgelegt und mit einem

- 45 Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung temperiert. In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 381 g/h Styrol, 659 g/h

der Kautschuklösung aus Beispiel K10 und eine Lösung aus 13,6 g/h einer 0,8 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan, die im Gew.-Verhältnis 1:4 mit Toluol verdünnt worden war, dosiert und bei einer konstanten Masstemperatur von 95,2°C 5 gerührt.

Die Lösung wurde in einen gerührten 4 Liter Turmreaktor weitergefördert, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von 129°C, die zweite 10 auf 160°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 11 g/h einer 50 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Wasser versetzt, über einen Mischer und anschließend ein auf 240°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei 10 mbar betriebenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer 15 Schnecke ausgetragen und granuliert.

Nach kurzer Zeit stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 35 Gew.-%. Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer 20 Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w = 173000$  g/mol und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von 3,14; die Verteilung war monomodal.

Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethyl- 25 benzol bestimmt.

In analoger Weise wurden die Beispiele H8-1 und H8-2 unter Verwendung von Mineralöl als Zusatz in den Mischer nach dem Turmreaktor durchgeführt. Parameter der Versuchsdurchführung und 30 Eigenschaften der erhaltenen Polymere sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

35	Beispiel		H8	H8-1	H8-2
	Mineralölgehalt (bezogen auf schlagfestes Polystyrol)	[%]	0 %	1 %	2 %
	Streckspannung	[N/mm <sup>2</sup> ]	28	27,0	24,7
40	Reißdehnung	[%]	7	17,0	21,0
	Lochkerbschlagzähigkeit	[kJ/m <sup>2</sup> ]	12	14,1	15,8
	Schmelzevolumenrate	[cm <sup>3</sup> /10 mn]	4	4,2	4,7
45	Wärmeformbeständigkeit Vicat-Erweichungstemperatur B/50	[°C]	94	-	90,0

## Beispiel H9

- Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger 1,9-l-Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der
- 5 Reaktor war für einen Druck von 25 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung temperiert. In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 368 g/h Styrol, 649 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel K11 und eine Lösung aus 13,6 g/h
- 10 einer 0,8 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan, die im Gew.-Verhältnis 1:4 mit Toluol verdünnt worden war, dosiert und bei einer konstanten Massetemperatur von 95,6°C gerührt.
- 15 Die Lösung wurde in einen gerührten 4 Liter Turmreaktor weitergefördert, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von 128°C, die zweite auf 159,5°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 11 g/h einer 50 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Wasser versetzt, über
- 20 einen Mischer und anschließend ein auf 240°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei 10 mbar betriebenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.
- 25 Nach kurzer Zeit stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 34,9 Gew.-%. Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w = 173000$  g/mol und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$
- 30 von 3,06; die Verteilung war monomodal.

- Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol bestimmt. Das Material besaß eine Streckspannung von 24,7 N/mm<sup>2</sup>, eine Lochkerbschlagzähigkeit von 13,3 kJ/m<sup>2</sup>,
- 35 eine Wärmeformbeständigkeit (Vicat B/50) von 91,4°C und einen Meltfließindex von 5,8 cm<sup>3</sup>/10 min bei 200°C.

## Beispiel H10

- 40 Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger 1,9-l-Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck von 25 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung temperiert. In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 376 g/h Styrol, 665 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel K12 und eine Lösung aus 14,5 g/h
- 45 einer 0,8 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in



Heptan, die im Gew.-Verhältnis 1:4 mit Toluol verdünnt worden war, dosiert und bei einer konstanten Massetemperatur von 100,5°C gerührt.

- 5 Die Lösung wurde in einen gerührten 4 Liter Turmreaktor weitergefördert, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von 120,9°C, die zweite auf 160°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 11 g/h einer 50 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Wasser versetzt, über  
10 einen Mischer und anschließend ein auf 240°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei 10 mbar betriebenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.
- 15 Nach kurzer Zeit stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 35 Gew.-%. Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w = 158000$  g/mol und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$   
20 von 3,40; die Verteilung war monomodal.

- Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol bestimmt. Das Material besaß eine Streckspannung von 24,2 N/mm<sup>2</sup>, eine Lochkerbschlagzähigkeit von 11,8 kJ/m<sup>2</sup>,  
25 eine Wärmeformbeständigkeit (Vicat B/50) von 84,7°C und einen Meltfließindex von 6,6 cm<sup>3</sup>/10 min bei 200°C.

#### Beispiel H11

- 30 Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger, 1,9-1-Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck von 25 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung temperiert. In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Um-  
35 drehungen pro Minute) kontinuierlich 361 g/h Styrol, 688 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel K13 und eine Lösung aus 14 g/h einer 0,8 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan, die im Gew.-Verhältnis 1:4 mit Toluol verdünnt worden war, dosiert und bei einer konstanten Massetemperatur von 93,6°C gerührt.
- 40 Die Lösung wurde in einen gerührten 4 Liter Turmreaktor weitergefördert, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von 122°C, die zweite auf 158,6°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 11 g/h  
45 einer 50 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Wasser versetzt, über einen Mischer und anschließend ein auf 240°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei 10 mbar be-

triebenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.

Nach kurzer Zeit stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 35,9 Gew.-%. Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von  $M_w = 188000$  g/mol und eine Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von 2,98; die Verteilung war monomodal.

10

Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol bestimmt. Das Material besaß eine Streckspannung von  $29,6$  N/mm<sup>2</sup>, eine Lochkerbschlagzähigkeit von  $14,9$  kJ/m<sup>2</sup>, eine Wärmeformbeständigkeit (Vicat B/50) von  $92^\circ\text{C}$  und einen

15 Meltfließindex von  $4,6$  cm<sup>3</sup>/10 min bei  $200^\circ\text{C}$ .

Tabelle 3 zeigt einen Vergleich von Messungen an gepreßten (DIN 16770 - Teil 1) und spritzgegossenen (ISO 3167) Probekörpern. In der Regel liegen die Werte für die Streckspannung bei gepreßten Probekörpern um 20 bis 30 %, die der Reißdehnung um 10 bis 30 % unter den an spritzgegossenen Probekörpern gemessenen Werten. Die Werte für die Lochkerbschlagzähigkeit liegen bei gepreßten Probekörpern um 30 bis 40 % unter den an spritzgegossenen Probekörpern gemessenen Werten.

25

Tabelle 3: Vergleich von Messungen an gepreßten (DIN 16770-Teil 1)/spritzgegossenen (ISO 3167) Probekörpern

30	Beispiel		H4	H5	H8c
	Kautschuk		Beispiel K6	Beispiel K7	Beispiel K10
35	Streckspannung	[N/mm <sup>2</sup> ]	24/33	25/36	26/33
	Reißdehnung	[%]	24/28	20/25	25/27
	Lochkerbschlagzähigkeit	[kJ/m <sup>2</sup> ]	12/17,5	12/21	15/22
	Schmelzevolumenrate	[cm <sup>3</sup> /10 mm]	6,2/6,4	5,5	5,6/5,4
40	Wärmeformbeständigkeit	[°C]	92/89	89/90,5	93/93
	Vicat B/50				

45

## Patentansprüche

1. Anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol, dadurch gekennzeichnet, daß ein nach ISO 3167 hergestellter Probenkörper eine Streckspannung von mindestens 24 MPa, gemessen bei 23°C nach DIN 53455 und eine Lochkerbschlagzähigkeit von mindestens 11 kJ/m<sup>2</sup>, gemessen bei 23°C nach DIN 53753, aufweist.
2. Schlagzähes Polystyrol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine ein Styrol-Butadien-Blockcopolymer enthaltende disperse Weichphase mit Zellteilchenmorphologie aufweist.
3. Schlagzähes Polystyrol nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymeren oder einer Mischung eines Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymeren mit einem Homopolybutadien erhalten wurde, wobei das Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymer bzw. die Mischung einen Styrolgehalt im Bereich von 25 bis 75 Gew.-% aufweist.
4. Schlagzähes Polystyrol nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymeren mit einem Styrolgehalt von 5 bis 75 Gew.-% erhalten wurde.
5. Schlagzähes Polystyrol nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines unsymmetrischen Styrol-Butadien-Styrol Dreiblockcopolymeren S<sub>1</sub>-B-S<sub>2</sub> erhalten wurde, wobei S<sub>1</sub> einen Styrolblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M<sub>w</sub> im Bereich von 5000 bis 100000 g/mol, B einen Butadienblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M<sub>w</sub> im Bereich von 12000 bis 500000 g/mol und S<sub>2</sub> einen Styrolblock mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M<sub>w</sub> im Bereich von 30000 bis 300000 g/mol bedeuten.
6. Schlagzähes Polystyrol nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Styrolmonomeren maximal 50 ppm und der Gehalt an Styroldimeren- und Styroltrimeren maximal 500 ppm beträgt.

7. Schlagzähes Polystyrol nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Ethylbenzol unter 5 ppm beträgt.
- 5 8. Schlagzähes Polystyrol nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Gehalt an Mg im Bereich von 0,1 bis 100 mmol/kg und/oder einen Gehalt an Al im Bereich von 0,01 bis 50 mmol/kg, jeweils bezogen auf das schlagzähe Polystyrol aufweist.
- 10 9. Schlagzähes Polystyrol nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 10 Gew.-% Mineralöl enthält.
- 15 10. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines Kautschukes, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kautschuk ein Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymer mit einem Styrolgehalt von 5 bis 75 Gew.-% oder ein Styrol-Butadien-
- 20 Zweiblockcopolymer oder eine Mischung eines Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymeren mit einem Homopolybutadien, wobei das Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymer bzw. die Mischung einen Styrolgehalt im Bereich von 25 bis 75 Gew.-% aufweist, verwendet.
- 25 11. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation von Styrol in Gegenwart einer Trialkylaluminium- und/oder Dialkylmagnesiumverbindung durchführt.
- 30 12. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Toluol als Lösungsmittel durchführt.
- 35 13. Verwendung von schlagzähem Polystyrol nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
- 40 14. Fasern, Folien und Formkörper, hergestellt aus schlagzähem Polystyrol nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Application No

PCT/EP 99/04343

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F287/00 C08F297/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 99 40135 A (GAUSEPOHL HERMANN ; BASF AG (DE); MOORS RAINER (DE); FISCHER WOLFGA) 12 August 1999 (1999-08-12) examples	1-14
X	US 4 153 647 A (GLUKHOVSKOI VLADIMIR S ET AL) 8 May 1979 (1979-05-08) cited in the application examples 9,12,14-16,19 claim 1	1-14
X	DE 42 35 978 A (BASF AG) 28 April 1994 (1994-04-28) cited in the application column 2, line 41 - line 60 examples claim 1	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 1999

Date of mailing of the international search report

15/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 99/04343

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 98 31721 A (BAUMGAERTEL MICHAEL ; GAUSEPOHL HERMANN (DE); HASENBEIN NORBERT (DE) 23 July 1998 (1998-07-23) examples table 1 claim 1 ---	1-14
E	WO 99 40136 A (BUECHNER EUGEN WALTER ; GAUSEPOHL HERMANN (DE); BASF AG (DE); DEIML) 12 August 1999 (1999-08-12) example 1 ---	1-14
X	WO 96 18666 A (BASF AG ;LOTH WOLFGANG (DE); WARZELHAN VOLKER (DE); GAUSEPOHL HERM) 20 June 1996 (1996-06-20) cited in the application examples 1,2 claims ---	1
X	WO 98 07766 A (GAUSEPOHL HERMANN ;BASF AG (DE); LAETSCH STEFAN (DE); FISCHER WOLF) 26 February 1998 (1998-02-26) cited in the application examples 15-18 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

PCT/99/04343

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9940135 A	12-08-1999	DE 19804912 A WO 9940136 A	12-08-1999 12-08-1999
US 4153647 A	08-05-1979	NONE	
DE 4235978 A	28-04-1994	EP 0595120 A JP 6192349 A US 5700876 A	04-05-1994 12-07-1994 23-12-1997
WO 9831721 A	23-07-1998	DE 19701865 A AU 5862298 A	23-07-1998 07-08-1998
WO 9940136 A	12-08-1999	DE 19804912 A WO 9940135 A	12-08-1999 12-08-1999
WO 9618666 A	20-06-1996	DE 4445139 A EP 0797603 A JP 10510567 T	20-06-1996 01-10-1997 13-10-1998
WO 9807766 A	26-02-1998	DE 19633273 A DE 19633272 A DE 19721403 A WO 9807765 A EP 0918805 A EP 0918806 A	26-02-1998 26-02-1998 26-11-1998 26-02-1998 02-06-1999 02-06-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08F287/00 C08F297/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 99 40135 A (GAUSEPOHL HERMANN ; BASF AG (DE); MOORS RAINER (DE); FISCHER WOLFGA) 12. August 1999 (1999-08-12) Beispiele ---	1-14
X	US 4 153 647 A (GLUKHOVSKOI VLADIMIR S ET AL) 8. Mai 1979 (1979-05-08) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 9, 12, 14-16, 19 Anspruch 1 ---	1-14
X	DE 42 35 978 A (BASF AG) 28. April 1994 (1994-04-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 41 - Zeile 60 Beispiele Anspruch 1 ---	1-14

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Oktober 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pollio, M



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 98 31721 A (BAUMGAERTEL MICHAEL ;GAUSEPOHL HERMANN (DE); HASENBEIN NORBERT (DE) 23. Juli 1998 (1998-07-23) Beispiele Tabelle 1 Anspruch 1 ---	1-14
E	WO 99 40136 A (BUECHNER EUGEN WALTER ;GAUSEPOHL HERMANN (DE); BASF AG (DE); DEIML) 12. August 1999 (1999-08-12) Beispiel 1 ---	1-14
X	WO 96 18666 A (BASF AG ;LOTH WOLFGANG (DE); WARZELHAN VOLKER (DE); GAUSEPOHL HERM) 20. Juni 1996 (1996-06-20) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2 Ansprüche ---	1
X	WO 98 07766 A (GAUSEPOHL HERMANN ;BASF AG (DE); LAETSCH STEFAN (DE); FISCHER WOLF) 26. Februar 1998 (1998-02-26) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 15-18 -----	1

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		